



⑯ ⑫ **Offenlegungsschrift**
⑯ ⑯ **DE 199 24 172 A 1**

⑯ Int. Cl.⁷:
C 09 D 5/04
C 09 D 175/02
C 08 K 3/36
C 09 D 133/06
B 05 D 1/38

⑯ ⑯ Aktenzeichen: 199 24 172.4
⑯ ⑯ Anmeldetag: 25. 5. 1999
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 30. 11. 2000

DE 199 24 172 A 1

⑯ ⑯ Anmelder: BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE	⑯ ⑯ Erfinder: Baumgart, Hubert, Dr., 48163 Münster, DE; Mayenfels, Peter, Dr., 48163 Münster, DE; Cook, Vince, 48165 Münster, DE; Schulze-Finkenbrink, Guido, 48163 Münster, DE; Conring, Uwe, 48249 Dülmen, DE
⑯ ⑯ Vertreter: Dres. Fitzner & Münch, 40878 Ratingen	

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑯ Beschichtungsstoff mit einer Mischung aus Kieselsäuren und Harnstoff und/oder Harnstoffderivaten
⑯ Die Erfindung betrifft einen Beschichtungsstoff, enthaltend ein Bindemittel und ein Vernetzungsmittel sowie ein Thixotropierungsmittel, bei dem es sich um eine Mischung aus Kieselsäuren und Harnstoff und/oder Harnstoffderivaten handelt.

DE 199 24 172 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Beschichtungsstoff enthaltend ein Bindemittel und ein Vernetzungsmittel sowie ein Thixotropierungsmittel aus der Gruppe bestehend aus "Kieselsäuren sowie Harnstoff und/oder Harnstoffderivaten", ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Beschichtungsstoffs, eine Verwendung eines solchen Beschichtungsstoffs für die Herstellung von Klarlackierung und ein Verfahren zur Herstellung von Klarlackierungen im Rahmen der Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen.

Beschichtungsstoffe mit Thixotropierungsmitteln sind bekannt. In den Literaturstellen EP-A-192 304, DE-A-23 59 923, DE-A-18 05 693, WO 94/22968 und DE-C-27 51 761 sind Beschichtungsstoffe beschrieben, welche als Thixotropierungsmittel Harnstoffderivate enthalten. Andererseits sind beispielsweise in den Literaturstellen WO 97/12945 und "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff., Beschichtungsstoffe beschrieben, welche als Thixotropierungsmittel modifizierte, hydrophile oder hydrophobe Kieselsäuren enthalten. In dieser Literaturstelle sind auch Harnstoffderivate als Alternative beiläufig erwähnt. Aus der Literaturstelle US-A-4,169,930 sind Umsetzungsprodukte aus Kieselsäure und Aminen, beispielsweise Harnstoff zur Verwendung in Beschichtungsstoffen bekannt. Schließlich sind in der Literaturstelle DE-A-37 26 959 Beschichtungsstoffe bekannt, welche Harnstoff in gelöster Form enthalten. Aufgrund der Tatsache, daß der Harnstoff gelöst ist, dürfte dieser nicht die Funktion eines Thixotropierungsmittels erfüllen.

Mit dem Einsatz von Thixotropierungsmitteln in Beschichtungsstoffen soll unter anderem die Applikation von vergleichsweise dicken Lackschichten ermöglicht werden, ohne daß es zu störender "Läuferbildung" kommt. Insbesondere im Fall von nichtwässrigen Lacken, die ein Thixotropierungsmittel auf Basis von Harnstoffderivaten enthalten, werden, jedenfalls bei hohen Feststoffgehalten, Lackoberflächen erhalten, die hinsichtlich ihres optischen Erscheinungsbildes (insbesondere Verlauf und Glanz) unbefriedigend sind und zudem aber auch zu nicht ausreichend schwitzwasserresistenten (Weißenlaufen durch Wassereinlagerung) Überzügen führen. Thixotropierungsmittel auf Basis von Kieselsäuren liefern Beschichtungsstoffe, welche ebenfalls hinsichtlich dem Verlauf nicht befriedigen.

Wesentliches Merkmal von Thixotropierungsmitteln ist, daß die Viskosität eines damit hergestellten Lackes von der Vorgeschichte des Fließens abhängt und/oder daß die Thixotropierungsmittel strukturviskos sind, i. e., daß die Viskosität des Lackes mit steigender Scherbeanspruchung abnimmt. Ausgehend von einer Grundviskosität nimmt während einer Scherbeanspruchung die Viskosität ab und geht nach Beendigung der Scherbeanspruchung erst allmählich auf den Ausgangswert zurück. Ein thixotropes Gel beispielsweise verflüssigt sich durch Eintrag mechanischer Energie (Röhren oder dergleichen) und verfestigt sich nach Abschluß des Energieeintrags erst allmählich wieder. Strukturviskose bzw. thixotrope Eigenschaften sind für die Lackverarbeitung vorteilhaft. Insbesondere kann die Neigung zur Läuferbildung bei Auftrag eines Lackes mit hoher Naßschichtdicke kontrolliert und reduziert werden. Andererseits dürfen Thixotropierungsmittel die optischen und chemischen Eigenschaften eines damit hergestellten fertigen Überzuges nicht negativ beeinflussen. Thixotropierungsmittel sind in aller Regel partikulär und in einem Beschichtungsstoff, sei es wäßrig oder nichtwässrig, dispergiert. Im Falle der Harnstoffderivate sind dies nadelförmige, zum Teil helixartig verdrillte Kristalle, wobei vorzugsweise eine Teilchengrößeverteilung zwischen 0,1 µm und 6 µm (95–99% der Teilchen, bezogen auf das Volumen) eingerichtet ist und 80% der Kristalle (bezogen auf die Anzahl) kleiner als 2 µm sind. Im Falle der Kieselsäuren beträgt die Mahlfeinheit im fertigen Beschichtungsstoff typischerweise weniger als 10 µm nach DIN ISO 1524. Die Primärteilchengröße von pyrogenen Kieselsäuren liegt meist im Bereich von 5 bis 20 nm.

Der Erfindung liegt daher das technische Problem zugrunde, einen Beschichtungsstoff anzugeben, welcher eine reduzierte Neigung zur Läuferbildung aufweist und gleichzeitig allen Anforderungen gerecht wird. Insbesondere sollen Verlauf und Lagerbeständigkeit von Beschichtungsstoffen in der Form von Einkomponenten- und Zwei- oder Mehrkomponentensystemen sowie die Schwitzwasserbeständigkeit der hiermit hergestellten Klarschichtlackierungen nachhaltig verbessert werden.

Zur Lösung dieses technischen Problems lehrt die Erfindung, daß der Beschichtungsstoff eine Mischung aus Kieselsäuren und Harnstoff und/oder Harnstoffderivaten als Thixotropierungsmittel enthält.

Überraschenderweise führt der Einsatz einer Kombination dieser beiden, an sich bekannten Thixotropierungsmittel zu einem Beschichtungsstoff, welcher sowohl eine reduzierte Neigung zur Läuferbildung aufweist, als auch zu Klarlackierungen, die hinsichtlich Verlauf und Schwitzwasserbeständigkeit vollauf befriedigen: Es lassen sich an vertikalen Substratflächen Trockenfilmdicken von bis zu 50 µm und mehr ohne Läuferbildung herstellen. Dies gilt sowohl für Ein- und Mehrkomponentensysteme.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter einem Einkomponenten(1K)-System ein thermisch härtender Beschichtungsstoff zu verstehen, bei dem das Bindemittel und das Vernetzungsmittel nebeneinander, d. h. in einer Komponente, vorliegen. Voraussetzung hierfür ist, daß die beiden Bestandteile erst bei höheren Temperaturen und/oder bei Bestrahlung mit aktinischer Strahlung miteinander vernetzen.

Der Beschichtungsstoff kann des weiteren ein Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-System sein.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist hierunter ein Beschichtungsstoff zu verstehen, bei dem insbesondere das Bindemittel und das Vernetzungsmittel getrennt voneinander in mindestens zwei Komponenten vorliegen, die erst kurz vor der Applikation zusammengegeben werden. Diese Form wird dann gewählt, wenn Bindemittel und Vernetzungsmittel bereits bei Raumtemperatur miteinander reagieren. Beschichtungsstoffe dieser Art werden vor allem zur Beschichtung thermisch empfindlicher Substrate, insbesondere in der Autoreparatlackierung, angewandt.

Es ist bevorzugt, daß das Harnstoffderivat erhältlich ist durch Umsetzung einer isocyanatgruppenhaltigen Verbindung, vorzugsweise einem Diisocyanat, mit einem primären oder sekundären Amin oder einer Mischung solcher Amine und/oder Wasser, vorzugsweise mit einem aliphatischen, primären Monoamin. Harnstoff bzw. das Harnstoffderivat wird in einer Menge von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, höchstvorzugsweise 0,6 bis 1,8 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, eingesetzt.

Die in den nichtwässrigen Lacken eingesetzten harnstoffgruppenhaltigen Thixotropierungsmittel werden vorzugsweise durch Umsetzung von Monoaminen oder Mischungen aus Monoaminen mit Polyisocyanaten oder Mischungen aus Polyisocyanaten hergestellt, wobei die Monoamine und die Polyisocyanate in solchen Mengen miteinander umgesetzt wer-

DE 199 24 172 A 1

den, daß das Äquivalentverhältnis zwischen Aminogruppen und Isocyanatgruppen zwischen 1,2 und 0,4, vorzugsweise zwischen 1,0 und 0,8 liegt.

Als Monoamine werden vorzugsweise primäre Monoamine, besonders bevorzugt aliphatische oder aliphatische primäre Monoamine, ganz besonders bevorzugt aliphatische primäre Monoamine mit mindestens 6 C-Atomen im Molekül eingesetzt. Als Beispiele für einsetzbare Monoamine werden genannt: Benzylamin, Ethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, n-Butylamin, Isobutylamin, tert.-Butylamin, Pentylamin, n-Hexylamin, n-Octylamin, iso-Nonanylamin, iso-
10 Tridecylamin, n-Decylamin und Stearylamin. Ebenso sind primäre und sekundäre Amine einsetzbar, welche Ethergruppen enthalten. Es handelt sich um Stoffe der allgemeinen Formel $(\text{CH}_3\text{-}(\text{CH}_2)_a\text{-O-}(\text{CH}_2)_b)_c\text{NH}_d$, wobei a eine ganze Zahl von 0 bis 10, b eine ganze Zahl von 1 bis 20, c 1 oder 2 ist und die Summe aus c und d stets 3 beträgt. Vorzugsweise sind a = 0, b = 3, c = 1 und d = 2.

Als Polyisocyanate für die Harnstoffderivate können im Prinzip alle mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül enthaltende organischen Verbindungen eingesetzt werden. Es können auch isocyanatgruppenhaltige Reaktionsprodukte aus beispielsweise Polyolen und Polyaminen und Polyisocyanaten eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Diisocyanate, ganz besonders bevorzugt aliphatische Diisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat eingesetzt. Als Beispiel für einsetzbare Polyisocyanate werden genannt: Tetramethylen-1,4-diisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, omega,omega'-Dipropyl-äther-diisocyanat, Cyclohexyl-1,4-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, 1,5-Dimethyl-2,4-di(isocyanatomethyl)-benzol, 1,5-Dimethyl-2,4-di(isocyanato-ethyl)-benzol, 1,3,5-Trimethyl-2,4-di(isocyanatomethyl)-benzol, 1,3,5-Triethyl-2,4-di(isocyanatomethyl)-benzol, das Trimere des Hexamethylen-1,6-diisocyanats, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexyldimethylmethan-4,4'-diisocyanat, 2,4-Tolylendiisocyanat, 2,6-Tolylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat. Weitere Beispiele geeigneter Diisocyanate und Polyisocyanate sind die nachstehend beschriebenen, als Vernetzungsmittel verwendeten Isocyanate.

Das harnstoffgruppenhaltige Thixotropierungsmittel kann separat hergestellt werden oder in Gegenwart des eingesetzten Bindemittels, insbesondere eines Polyacrylatharzes. In letzterem Fall wird üblicherweise so vorgegangen, daß die Aminkomponente zu einer Lösung des Bindemittels, insbesondere des Polyacrylatharzes, in einem organischen Lösemittel bzw. in einem Gemisch aus organischen Lösemitteln gegeben wird und dann das Polyisocyanat möglichst schnell und unter sehr starkem Rühren zugegeben wird. Die so erhaltene Mischung aus harnstoffgruppenhaltigem Thixotropierungsmittel und Bindemittel kann dann in den Beschichtungsstoffen eingesetzt werden.

Die Kieselsäure kann eine modifizierte, pyrogene, vorzugsweise hydrophobe, Kieselsäure sein. Hydrophile und hydrophobe Kieselsäuren sind käuflich erwerblich beispielsweise unter dem Handelsnamen Aerosil® und unter den Produktbezeichnungen 200, R972, R974, R805 und R812 von der Firma Degussa AG, Hanau. Die Kieselsäure wird in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 2,5 Gew.-%, höchstvorzugsweise 0,6 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, eingesetzt.

Im Rahmen der Erfindung können die verschiedensten Bindemittel als Hauptbindemittel eingesetzt werden. Als Hauptbindemittel sind solche Bindemittel bezeichnet, die den mengenmäßig größten Anteil an ggf. verwendeten verschiedenen Bindemitteln haben. In Frage kommen beispielsweise ggf. hydroxylgruppenhaltige Polyacrylate, Polyester, Polyurethane, Polyepoxide und Alkydharze, ggf. ölmodifiziert. Im Falle von Bindemitteln für wäßrige Lacke enthalten die Bindemittel ionische oder nichtionische Gruppen, welche eine Wasserlöslichkeit oder Wasserdispersierbarkeit gewährleisten. Erfindungsgemäß sind Polyacrylatharze von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

Im Falle der Polyacrylatharze für nichtwäßrige Beschichtungsstoffe kann das Bindemittel insbesondere ein Polyacrylatharz sein, welches herstellbar ist, indem (a) 16 bis 51 Gew.-%, vorzugsweise 16 bis 28 Gew.-%, eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren, (b) 32 bis 84 Gew.-%, vorzugsweise 32 bis 63 Gew.-%, eines von (a) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit vorzugsweise mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren, (c) 0 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 1 Gew.-%, einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und (d) 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-%, eines von (a), (b) und (c) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomers oder eines Gemisches aus solchen Monomeren zu einem Polyacrylatharz mit einer Säurezahl von 0 bis 15, vorzugsweise 0 bis 8, einer Hydroxylzahl von 80 bis 140, vorzugsweise 80 bis 120, und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000, vorzugsweise 2.000 bis 5.000 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c) und (d) stets 100 Gew.-% ergibt.

Die Herstellung der bevorzugt eingesetzten Polyacrylatharze kann nach allgemein gut bekannten Polymerisationsverfahren in Masse, Lösung oder Emulsion erfolgen. Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyacrylatharzen sind allgemein bekannt und vielfach beschrieben (vgl. z. B.: Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seite 24 bis 255 (1961)).

Weitere Beispiele geeigneter (Co)Polymerisationsverfahren für die Herstellung der Polyacrylatharze werden in den Patentschriften DE-A-197 09 465, DE-C-197 09 476, DE-A-28 48 906, DE-A-195 24 182, EP-A-0 554 783, WO 95/27742, DE-A-38 41 540 oder WO 82/02387 beschrieben.

Vorteilhaft sind Taylorreaktoren, insbesondere für die Copolymerisation in Masse, Lösung oder Emulsion.

Taylorreaktoren, die der Umwandlung von Stoffen unter den Bedingungen der Taylorströmung dienen, sind bekannt. Sie bestehen in wesentlichen aus zwei koaxialen konzentrisch angeordneten Zylindern, von denen der äußere feststehend ist und der innere rotiert. Als Reaktionsraum dient das Volumen, das durch den Spalt der Zylinder gebildet wird. Mit zunehmender Winkelgeschwindigkeit ω_i des Innenzyinders treten einer Reihe unterschiedlicher Strömungsformen auf, die durch eine dimensionslose Kennzahl, die sogenannte Taylor-Zahl T_a , charakterisiert sind. Die Taylor-Zahl ist zusätzlich zur Winkelgeschwindigkeit des Rührers auch noch abhängig von der kinematischen Viskosität ν des Fluids im Spalt und von den geometrischen Parametern, dem äußeren Radius des Innenzyinders r_i , dem inneren Radius des Außenzyinders r_a und der Spaltbreite d , der Differenz beider Radien, gemäß der folgenden Formel:

$$T_a = \omega_i r_i d \nu^{-1} (d/r_i)^{1/2} \quad (I)$$

mit $d = r_a - r_i$.

- Bei niedriger Winkelgeschwindigkeit bildet sich die laminare Couette-Strömung, eine einfache Scherströmung, aus.
- 5 Wird die Rotationsgeschwindigkeit des Innenzyinders weiter erhöht, treten oberhalb eines kritischen Werts abwechselnd entgegengesetzt rotierende (kontrarotierende) Wirbel mit Achsen längs der Umfangsrichtung auf. Diese sogenannten Taylor-Wirbel sind rotationssymmetrisch und haben einen Durchmesser, der annähernd so groß ist wie die Spaltbreite. Zwei benachbarte Wirbel bilden ein Wirbelpaar oder eine Wirbelzelle.
- Dieses Verhalten beruht darauf, daß bei der Rotation des Innenzyinders mit ruhendem Außenzyylinder die Fluidpartikel nahe des Innenzyinders einer stärkeren Zentrifugalkraft ausgesetzt sind als diejenigen, die weiter vom inneren Zyylinder entfernt sind. Dieser Unterschied der wirkenden Zentrifugalkräfte drängt die Fluidpartikel vom Innen- zum Außenzyylinder. Der Zentrifugalkraft wirkt die Viskositätskraft entgegen, da bei der Bewegung der Fluidpartikel die Reibung überwunden werden muß. Nimmt die Rotationsgeschwindigkeit zu, dann nimmt auch die Zentrifugalkraft zu. Die Taylor-Wirbel entstehen, wenn die Zentrifugalkraft größer als die stabilisierende Viskositätskraft wird.
- 10 Bei der Taylor-Strömung mit einem geringen axialen Strom wandert jedes Wirbelpaar durch den Spalt, wobei nur ein geringer Stoffaustausch zwischen benachbarten Wirbelpaaren auftritt. Die Vermischung innerhalb solcher Wirbelpaare ist sehr hoch, wogegen die axiale Vermischung über die Paargrenzen hinaus nur sehr gering ist. Ein Wirbelpaar kann daher als gut durchmischter Rührkessel betrachtet werden. Das Strömungssystem verhält sich somit wie ein ideales Strömungsrohr, indem die Wirbelpaare mit konstanter Verweilzeit wie ideale Rührkessel durch den Spalt wandern.
- 15 Erfnungsgemäß von Vorteil sind hierbei Taylorreaktoren mit einer äußeren Reaktorwand und einem hierin befindlichen konzentrisch oder exzentrisch angeordneten Rotor, einem Reaktorboden und einem Reaktordeckel, welche zusammen das ringspaltförmige Reaktorvolumen definieren, mindestens einer Vorrichtung zur Zudosierung von Edukten sowie einer Vorrichtung für den Produktablauf, wobei die Reaktorwand und/oder der Rotor geometrisch derart gestaltet ist oder sind, daß auf im wesentlichen der gesamten Reaktorlänge im Reaktorvolumen die Bedingungen für die Taylorströmung erfüllt sind, d. h., daß sich der Ringspalt in Durchflußrichtung verbreitert.
- 20 Die eingesetzten Polyacrylatharze werden vorzugsweise mit Hilfe des Lösungspolymerisationsverfahrens hergestellt. Hierbei wird üblicherweise ein organisches Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch vorgelegt und zum Sieden erhitzt. In dieses organische Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch werden dann das zu polymerisierende Monomerengemisch sowie ein oder mehrere Polymerisationsinitiatoren kontinuierlich zugegeben. Die Polymerisation erfolgt bei Temperaturen zwischen 100 und 160°C, vorzugsweise zwischen 130 und 150°C. Als Polymerisationsinitiatoren werden vorzugsweise freie Radikale bildende Initiatoren eingesetzt. Initiatorkraft und -menge werden üblicherweise so gewählt, daß bei der Polymerisationstemperatur während der Zulaufphase ein möglichst konstantes Radikalangebot vorliegt.
- 25 Als Beispiele für einsetzbare Initiatoren werden genannt: Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethyl-hexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril oder C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether.
- 30 Die Polymerisationsbedingungen (Reaktionstemperatur, Zulaufzeit der Monomerengemischung, Menge und Art der organischen Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren, eventuelle Mitverwendung von Molekulargewichtsreglern, wie z. B. Mercantanen, Thiolglykolsäureestern und Chlorwasserstoffen) werden so ausgewählt, daß die eingesetzten Polyacrylatharze ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000, vorzugsweise 2.000 bis 5.000 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Eichsubstanz) aufweisen.
- 35 Die Säurezahl der erfungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze kann vom Fachmann durch Einsatz entsprechender Mengen der Komponente (c) eingestellt werden. Analoges gilt für die Einstellung der Hydroxylzahl. Sie ist über die Menge an eingesetzter Komponente (a) steuerbar.
- 40 Als Komponente (a) kann im Prinzip jeder hydroxylgruppenhaltige Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: Hydroxyalkylester der Acrylsäure, wie z. B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropyl-acrylat, Hydroxybutylacrylat, insbesondere 4-Hydroxy-butylacrylat; Hydroxyalkylester der Methacrylsäure, wie z. B. Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, insbesondere 4-Hydroxybutyl-methacrylat; Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z. B. E-Caprolacton und Hydroxyalkylestern der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure.
- 45 Die Zusammensetzung der Komponente (a) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (a) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von -50 bis +70, vorzugsweise -30 bis +50°C erhalten wird. Die Glasübergangstemperatur kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der Formel
- 50
- 55 $n = x$
- 1/ $T_G = \sum W_n / T_{Gn}$
- 60 $n=1$
- T_G = Glasübergangstemperatur des Polymeren
 x = Anzahl der verschiedenen einpolymerisierten Monomere,
 W_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers
 T_{Gn} = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer näherungsweise berechnet werden.
- 65 Als Komponente (b) kann im Prinzip jeder von (a) verschiedene aliphatische oder cycloaliphatische Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder ein Gemisch aus solchen Monomeren ein-

gesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: aliphatische Ester der Acryl- und Methacrylsäure mit 4 bis 20 C-Atomen im Alkoholrest, wie z. B. n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl, 2-Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat sowie cycloaliphatische Ester der Acryl- und Methacrylsäure wie z. B. Cyclohexylacrylat und Cyclohexylmethacrylat. Die Zusammensetzung der Komponente (b) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (b) ein Polyacrylharz mit einer Glasübergangstemperatur von 10 bis 100, vorzugsweise 20 bis 60°C erhalten wird.

Als Komponente (c) kann im Prinzip jede ethylenisch ungesättigte Carbonsäure oder eine Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt werden. Als Komponente (c) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt.

Als Komponente (d) kann im Prinzip jedes von (a), (b) und (c) verschiedene ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele für Monomere, die als Komponente (d) eingesetzt werden können, werden genannt: vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrol und Vinyltoluol, Amide der Acrylsäure und Methacrylsäure, wie z. B. Methacrylamid und Acrylarnid, Nitrile der Methacrylsäure und Acrylsäure; Vinylether und Vinylester oder Polysiloxanmakromonomere, wie sie in den Patentschriften DE-A-38 07 571, DE-A 37 06 095, EP-B-0 358 153, US-A 4,754,014, DE-A 44 21 823 oder WO 92/22615 beschrieben werden. Als Komponente (d) werden vorzugsweise vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Styrol eingesetzt. Die Zusammensetzung der Komponente (d) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (d) ein Harz mit einer Glasübergangstemperatur von 70 bis 120, vorzugsweise 80 bis 100°C erhalten wird.

Vorteilhafterweise sind die Bindemittel in dem Beschichtungsstoff in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 80 Gew.-% und insbesondere 20 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, enthalten.

Der Beschichtungsstoff enthält des weiteren mindestens ein Vernetzungsmittel.

Handelt es sich bei dem Beschichtungsstoff um ein Mehrkomponentensystem, werden Polyisocyanate und/oder Poly-epoxide, insbesondere aber Polyisocyanate als Vernetzungsmittel verwendet.

Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind organische Polyisocyanate, insbesondere sogenannte Lackpolyisocyanate, mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 10.000, vorzugsweise 100 bis 5000 und insbesondere 100 bis 2000 mPa · s (bei 23°C) eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die Viskosität des Polyisocyanats auf einen Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel die Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Amylmethylketon oder Butylacetat. Außerdem können die Polyisocyanate in üblicher und bekannter Weise hydrophil oder hydrophob modifiziert sein.

Beispiele für geeignete Polyisocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie, Band 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind auch die isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind.

Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindon-, Urethan-, Harnstoff- und/oder Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z. B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Finna Henkel vertrieben werden, 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-1-octan, 1,7-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-heptan oder 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)cyclohexan oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt.

Weiterer Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind die vorstehend bei der Herstellung der Thixotropierungsmittel beschriebenen.

Beispiele für geeignete Polyepoxide sind alle bekannten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polyepoxide, beispielsweise auf Basis Bisphenol-A oder Bisphenol-F. Als Polyepoxide geeignet sind beispielsweise auch die im Handel unter den Bezeichnungen Epikote® der Firma Shell, Denacol® der Firma Nagase Chemicals Ltd., Japan, erhältlichen Polyepoxide, wie z. B. Denacol EX-411 (Pentaerythritolpolyglycidylether), Denacol EX-321 (Trimethylolpropanpolyglycidylether), Denacol EX-512 (Polyglycerolpolyglycidylether) und Denacol EX-521 (Polyglycerolpolyglycidylether).

Im Falle der Einkomponentensysteme werden Vernetzungsmittel verwendet, welche bei höheren Temperaturen mit den funktionellen Gruppen der Bindemittel reagieren, um ein dreidimensionales Netzwerk aufzubauen. Selbstverständlich können solche Vernetzungsmittel in untergeordneten Mengen in den Mehrkomponentensystemen mit verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet "untergeordnete Menge" einen Anteil, welcher die hauptsächliche Vernetzungsreaktion nicht stört oder gar ganz verhindert.

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel dieser Art sind blockierte Polyisocyanate. Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind die vorstehend beschriebenen.

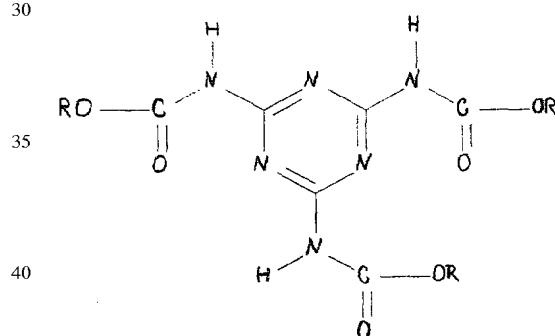
Beispiele für geeignete Blockierungsmittel sind die aus der US-Patentschrift US-A-4,444,954 bekannten Blockierungsmittel wie

- i) Phenole wie Phenol, Cresol, Xylenol, Nitrophenol, Chlorophenol, Ethylphenol, t-Butylphenol, Hydroxybenzoësäure, Ester dieser Säure oder 2,5-di-tert.-Butyl-4-hydroxytoluol;

- ii) Lactame, wie ϵ -Caprolactam, δ -Valerolactam, γ -Butyrolactam oder β -Propiolactam;
- iii) aktive methylenische Verbindungen, wie Diethylmalonat, Dimethylmalonat, Acetessigsäureethyl- oder -methylester oder Acetylaceton;
- iv) Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, n-Amylalkohol, t-Amylalkohol, Laurylalkohol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Methoxymethanol, Glykolsäure, Glykolsäureester, Milchsäure, Milchsäureester, Methylolharnstoff, Methylolmelamin, Diacetonalkohol, Ethylenchlorohydrin, Ethylenbromhydrin, 1,3-Dichloro-2-propanol, 1,4-Cyclohexyldimethanol oder Acetocyanhydrin;
- v) Mercaptane wie Butylmercaptan, Hexynercaptan, t-Butylmercaptan, t-Dodecylmercaptan, 2-Mercaptobenzothiazol, Thiophenol, Methylthiophenol oder Ethylthiophenol;
- vi) Säureamide wie Acetoanilid, Acetoanisidinamid, Acrylamid, Methacrylamid, Essigsäureamid, Stearinsäureamid oder Benzamid;
- vii) Imide wie Succinimid, Phthalimid oder Maleimid;
- viii) Amine wie Diphenylamin, Phenylnaphthylamin, Xylidin, N-Phenylxylidin, Carbazol, Anilin, Naphthylamin, Butylamin, Dibutylamin oder Butylphenylamin;
- ix) Imidazole wie Imidazol oder 2-Ethylimidazol;
- x) Harnstoffe wie Harnstoff, Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Ethylenthioharnstoff oder 1,3-Diphenylharnstoff;
- xi) Carbamate wie N-Phenylcarbamidsäurephenylester oder 2-Oxazolidon;
- xii) Imine wie Ethylenimin;
- xiii) Oxime wie Aceronoxim, Formaldoxim, Acetaldoxim, Acetoxim, Methylethylketoxim, Diisobutylketoxim, Diacetylmonoxim, Benzophenonoxim oder Chlorohexanonoxime;
- xiv) Salze der schwefeligen Säure wie Natriumbisulfit oder Kaliumbisulfit;
- xv) Hydroxamsäureester wie Benzylmethacrylohydroxamat (BMH) oder Allylmethacrylohydroxamat; oder
- xvi) substituierte Pyrazole, Ketoimine, Imidazole oder Triazole; sowie

Gemische dieser Blockierungsmittel, insbesondere Dimethylpyrazol und Triazol, Malonester und Acetessigsäureester oder Dimethylpyrazol und Succinimid.

Als Vernetzungsmittel können auch Tris(alkoxycarbonylamino)triazine der allgemeinen Formel



eingesetzt werden.

45 Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine werden in den Patentschriften US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 oder der EP-A-0 624 577 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxy-, Tris(butoxy- und/oder Tris(2-ethylhexoxycarbonylamino)triazine verwendet.

50 Von Vorteil sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen und neigen auch weniger zum Auskristallisieren.

55 Insbesondere sind Aminoplastharze, beispielsweise Melaminharze, als Vernetzungsmittel verwendbar. Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden. Insbesondere kommen die üblichen und bekannten Aminoplastharze in Betracht, deren Methylol- und/oder Methoxymethylgruppen z. T. mittels Carbamat- oder Allophanatgruppen defunktionalisiert sind. Vernetzungsmittel dieser Art werden in den Patentschriften US-A-4 710 542 und EP-B-0 245 700 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben.

60 Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind Siloxane, insbesondere Siloxane mit mindestens einer Trialkoxy- oder Dialkoxysilangruppe.

Weitere Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind Polyanhydride, insbesondere Polysuccinsäureanhydrid.

65 Die Menge der Vernetzungsmittel in dem Beschichtungsstoff kann breit variieren und richtet sich insbesondere zum einen nach der Funktionalität der Vernetzungsmittel und zum anderen nach der Anzahl der im Bindemittel vorhandenen vernetzenden funktionellen Gruppen sowie nach der Vernetzungsdichte, die man erzielen will. Der Fachmann kann daher die Menge der Vernetzungsmittel aufgrund seines allgemeinen Fachwissens, gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher orientierender Versuche ermitteln.

Vorteilhafterweise ist das Vernetzungsmittel in dem Beschichtungsstoff in einer Menge von fünf bis 60 Gew.-%, be-

DE 199 24 172 A 1

sonders bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% und insbesondere 15 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, enthalten. Hierbei empfiehlt es sich des weiteren, die Mengen an Vernetzungsmittel und Bindemittel so zu wählen, daß in dem Beschichtungsstoff das Verhältnis von funktionellen Gruppen im Vernetzungsmittel und funktionellen Gruppen im Bindemittel zwischen 2 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, besonders bevorzugt 1,2 : 1 bis 1 : 1,2 und insbesondere 1,1 : 1 bis 1 : 1,1 liegt. 5

Bevorzugt ist es, daß der Beschichtungsstoff ein nichtwäßriger Beschichtungsstoff, vorzugsweise ein nichtwäßriger, transparenter Glanzklarlack, ist. Der Ausdruck Glanzklarlack meint, daß ein möglichst hoher Glanz angestrebt ist, im Gegensatz zu den Mattlacken.

Im Falle von nichtwäßrigen Beschichtungsstoffen enthalten diese 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-%, (bezogen auf den applikationsfertige Beschichtungsstoff) organische Lösungsmittel, wie z. B. aliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkylester der Essigsäure oder Propionsäure, Alkanole, Ketone, Glykolether und/oder Glykoletherester. 10

Darüber hinaus kann der Beschichtungsstoff mindestens ein übliches und bekanntes Lackadditiv in wirksamen Mengen, d. h. in Mengen vorzugsweise bis zu 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 30 Gew.-% und insbesondere bis zu 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt des Beschichtungsstoffs, enthalten. Wesentlich ist, daß die Lackadditive die Transparenz und Klarheit des Beschichtungsstoffs nicht negativ beeinflussen. 15

Beispiele geeigneter Lackadditive sind

- UV-Absorber;
- Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxalanilide;
- Radikalfänger;
- Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinnidlaurat oder Lithiumdecanoat;
- Slipadditive;
- Polymerisationsinhibitoren;
- Entschäumer;
- Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalialz oder Ammoniumsalze von Alkankarbonsäuren, Alkansulfosäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;
- Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymeren oder Polyurethane;
- Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- Verlaufmittel;
- filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;
- transparente Füllstoffe wie Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römpf Lexikon "Lacke und Druckfarben" Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen;
- Rheologiesteuender Additive wie die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate;
- Flammeschutzmittel und/oder
- Mattierungsmittel.

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive (a6) werden in dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs, wobei:

- A) ein Bindemittel hergestellt wird,
- B) die Herstellung des Harnstoffderivats in Gegenwart zumindest einer Teilmenge des Bindemittels aus Stufe A) durchgeführt wird und
- C) die Mischung aus Bindemittel und Harnstoffderivat mit
 - einer Anreibung (Paste) der Kieselsäure mit einer ersten Teilmenge eines optional vom Bindemittel aus Stufe A) verschiedenen Bindemittels, vorzugsweise eines Polyacrylatharzes der vorstehend beschriebenen Art,
 - mit einem Vernetzungsmittel oder einer Mischung aus Vernetzungsmitteln und, optional,
 - mit mindestens einem der vorstehend beschriebenen Lackadditive,
 - mit mit Polyacrylaten verträglichen, von den vorstehend angegebenen Bindemitteln verschiedenen Bindemitteln und
 - ggf. mit der Restmenge der mit dem Bindemittel angeriebenen Kieselsäuregemischt und auf eine zur Verarbeitung üblichen Viskosität eingestellt wird.

Hierbei kann das Vernetzungsmittel oder die Mischung von Vernetzungsmitteln gleichzeitig oder erst unmittelbar vor einer Applikation des Beschichtungsstoffs zugegeben werden. Im Falle von Zweikomponentensystemen wird das Vernetzungsmittel, beispielsweise unblockierte Polyisocyanate, erst unmittelbar vor der Applikation des Beschichtungsstoffs zugegeben. Im Falle von Einkomponentensystemen kann das Vernetzungsmittel, beispielsweise blockierte Polyisocyanate, bereits herstellerseitig zugegeben sein. 65

DE 199 24 172 A 1

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung eines erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffs zur Herstellung einer Glanzklarlackierung über einer farb- und/oder effektgebenden Basislackierung, insbesondere einer Basislackierung, welche unter Verwendung eines Wasserbasislacks hergestellt worden ist. Farbgebung wird mittels Farbstoffen und/oder Farbpigmenten erreicht. Effektgebung wird mit Effektpigmenten wie Metalleffektpigmenten oder Micapigmenten erreicht.

- 5 Beispiele geeigneter Wasserbasislacke sowie die entsprechenden Lackierungen sind aus den Patentschriften EP-A-0 089 497, EP-A-0 256 540, EP-A-0 260 447, EP-A-0 297 576, WO 96/12747, EP-A-0 523 610, EP-A-0 228 003, EP-A-0 397 806, EP-A-0 574 417, EP-A-0 531 510, EP-A-0 581 211, EP-A-0 708 788, EP-A-0 593 454, DE-A-43 28 092, EP-A-0 299 148, EP-A-0 394 737, EP-A-0 590 484, EP-A-0 234 362, EP-A-0 234 361, EP-A-0 543 817, 10 WO 95/14721, EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419, EP-A-0 649 865, EP-A-0 536 712, EP-A-0 596 460, EP-A-0 596 461, EP-A-0 584 818, EP-A-0 669 356, EP-A-0 634 431, EP-A-0 678 536, EP-A-0 354 261, EP-A-0 424 705, WO 97/49745, WO 97/49747, EP-A-0 401 565, EP-B-0 730 613 oder WO 95/14721 bekannt.

15 Die Erfindung betrifft schließlich ein Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung auf einer Oberfläche von grundierten oder ungrundierten Substraten, bei dem (1) ein mit farb- und/oder effektgebenden Pigmenten versehener Basislack, insbesondere Wasserbasislack, auf die Substratoberfläche aufgebracht wird, (2) die in Stufe (1) aufgebrachte Basislackschicht bei Temperaturen zwischen 15°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 85°C, getrocknet wird, (3) auf die in Stufe (2) getrockneten Basislackschicht ein transparenter erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff als Klarlackschicht aufgebracht wird und anschließend (4) Basislackschicht und Klarlackschicht zusammen eingearbeitet werden und zwar vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 120°C und 180°C und in einer Zeitspanne von 5 min. bis 60 min.

20 Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen von Gegenständen in Betracht, die einer Härtung der hierauf befindlichen Lackschichten unter Anwendung von Hitze zugänglich sind, das sind z. B. Gegenstände aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle oder mineral- und harzgebundene Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel. Demnach ist der Beschichtungsstoff, insbesondere als Klarlack, für Anwendungen in der Automobillackierung der Lackierung von Möbeln und der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating, in hohem Maße geeignet. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignet er sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, Radkappen oder Felgen.

25 Mit dem Beschichtungsstoff, insbesondere dem Klarlack, können insbesondere auch grundierte oder nicht grundierte sowie gegebenenfalls mit einer Basislackschicht beschichtete Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert werden. Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es kann auch für die Beschichtung von üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere 30 Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffen zum Einsatz kommen. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen werden.

35 Bei den mit Hilfe des Beschichtungsstoffs, insbesondere des Klarlacks, hergestellten Mehrschichtlackierungen ist keine Delamination wegen mangelhafter Zwischenschichthaftung zu beobachten. Ihr Verlauf und ihre optischen Eigen- 40 schaften sind hervorragend. Auch neigen sie nicht mehr zum Weißenlaufen nach Schwitzwasserbelastung.

Herstellbeispiele

1. Die Herstellung eines erfindungsgemäß verwendbaren Polyacrylates (A)

45 In einem Laborreaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomer- und Initiatorlösung resp. Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler wurden 897 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158–172°C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140°C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140°C wurden eine Monomer- und Initiatorlösung aus 487 g t-Butylacrylat, 215 g n-Butylmethacrylat, 143 g Styrol, 572 g Hydroxipropylmethacrylat und 14 g Acrylsäure innerhalb von 4 Stunden, und eine Initiatorlösung von 86 g t-Butylperethylhexanoat in 86 g des beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomer- und Initiatorlösung wurde die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden auf 140°C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende mit einer Mischung aus 1-Methoxipropylacetat-2, Butylglykolacetat und Butylacetat verdünnte Polymerlösung hatte einen Feststoffgehalt von 53%, bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130°C, eine Säurezahl von 10 und eine Viskosität von 23 dPa · s (gemessen an einer 60%igen Anlösung der Polymerlösung in dem beschriebenen aromatischen Lösemittel, unter Verwendung eines ICI Platte-Kegel Viskosimeters bei 23°C).

2. Die Herstellung eines erfindungsgemäß verwendbaren Polyacrylates (B)

50 In einem Laborreaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomer- und Initiatorlösung resp. Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler wurden 720 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158–172°C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140°C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140°C wurden eine Monomer- und Initiatorlösung aus 537 g 2-Ethyl-hexylmethacrylat, 180 g n-Butylmethacrylat, 210 g Styrol, 543 g Hydroxethylacrylat und 30 g Acrylsäure innerhalb von 4 Stunden, und eine Initiatorlösung von 150 g t-Butylperethylhexanoat in 90 g des beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomer- und Initiatorlösung wurde die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden auf 140°C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende mit einer Mischung aus 1-Methoxipropylacetat-2, Butylglykolacetat und Butylacetat verdünnte Polymerlösung hatte einen Feststoffgehalt von 53%, bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130°C, eine Säurezahl von 10 und eine Viskosität von 23 dPa · s (gemessen an einer 60%igen Anlösung der Polymerlösung in dem beschriebenen aromatischen Lösemittel, unter Verwendung eines ICI Platte-Kegel Viskosimeters bei 23°C).

DE 199 24 172 A 1

sung wurde gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Initiatordosierung wird die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden auf 140°C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hatte einen Feststoffgehalt von 65%, bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130°C, eine Säurezahl von 17 und eine Viskosität von 16 dPa · s (gemessen an einer 60%igen Anlösung der Polymerlösung in dem beschriebenen aromatischen Lösemittel, unter Verwendung eines ICI Platte-Kegel Viskosimeters bei 23°C).

5

3. Die Herstellung eines erfindungsgemäß verwendbaren Polyacrylats (C)

In einem Laborreaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermisschung resp. Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußkühler wurden 720 g einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158–172°C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140°C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140°C wurden eine Monomermisschung aus 450 g 2-Ethyl-hexylmethacrylat, 180 g n-Butylmethacrylat, 210 g Styrol, 180 g Hydroxietethylacrylat, 450 g 4-Hydroxibutylacrylat und 30 g Acrylsäure innerhalb von 4 Stunden, und eine Initiatorlösung von 150 g t-Butylperethylhexanoat in 90 g des beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomermisschung und der Initiatoranlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Initiatordosierung wurde die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden auf 140°C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hatte einen Feststoffgehalt von 65%, bestimmt in einem Umluftofen 1 h bei 130°C, eine Säurezahl von 15 und eine Viskosität von 3 dPa · s (gemessen an einer 60%igen Anlösung der Polymerlösung in dem beschriebenen aromatischen Lösemittel, unter Verwendung eines ICI Platte-Kegel Viskosimeters bei 23°C).

10

15

20

4. Die Herstellung eines erfindungsgemäß verwendbaren blockierten Polyisocyanats (A)

In einem 4-l-Edelstahlreaktor wurden 40 Gewichtsteile Basonat® HI 190 B/S (Isocyanurat auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat der Firma BASF Aktiengesellschaft) und 16,4 Gewichtsteile Solventnaphtha eingewogen und auf 50°C erhitzt. Innerhalb von vier Stunden wurden 26,27 Gewichtsteile Diethylmalonat, 6,5 Gewichtsteile Acetessigsäureethylester und 0,3 Gewichtsteile Katalysatorlösung (Natriumethylhexanoat) gleichmäßig zudosiert. Im Anschluß daran wurde die Temperatur auf 70°C erhöht. Bei Erreichen eines Isocyanat-Äquivalentgewichts von 5.900 bis 6.800 wurden 1,03 Gewichtsteile 1,4-Cyclohexyldimethanol während 30 Minuten bei 70°C unter Rühren zugegeben. Nach Erreichen eines Isocyanat-Äquivalentgewichts von ≥ 13.000 wurden 5 Gewichtsteile n-Butanol zugegeben. Die Temperatur wurde dabei auf 50°C gesenkt, und das resultierende blockierte Polyisocyanat mit n-Butanol auf einen theoretischen Festkörpergehalt von 68 Gew.-% angelöst.

25

30

5. Die Herstellung eines erfindungsgemäß verwendbaren blockierten Polyisocyanats (B)

35

In einem 4-l-Edelstahlreaktor wurden 41,76 Gewichtsteile Vestanat® 1890 (Isocyanurat auf der Basis von Isophoron-diisocyanat der Firma Creanova) und 20,76 Gewichtsteile Solventnaphtha eingewogen und auf 50°C erhitzt. Innerhalb von vier Stunden wurden 23,49 Gewichtsteile Diethylmalonat, 5,81 Gewichtsteile Acetessigsäureethylester und 0,14 Gewichtsteile Katalysatorlösung (Natriumethylhexanoat) gleichmäßig zudosiert. Nach Beendigung des Zulaufs wurden nochmals 0,14 Gewichtsteile Katalysatorlösung hinzugegeben. Im Anschluß daran wurde die Temperatur auf 80°C erhöht. Bei Erreichen eines Isocyanat-Äquivalentgewichts von 5900 bis 6800 wurden 0,9 Gewichtsteile 1,4-Cyclohexyldimethanol während 30 Minuten bei 80°C unter Rühren zugegeben. Nach Erreichen eines Isocyanat-Äquivalentgewichts von ≥ 13.000 wurden 5 Gewichtsteile n-Butanol zugegeben. Die Temperatur wurde dabei auf 50°C gesenkt, und das resultierende blockierte Polyisocyanat mit n-Butanol auf einen theoretischen Festkörpergehalt von 63 Gew.-% angelöst.

45

6. Die Herstellung einer erfindungsgemäß verwendbaren Thixotropierpaste (A)

In einer Laborrührwerksmühle der Firma Vollrath wurden 800 g Mahlgut, bestehend aus 592 g des Polyacrylats A, 80 g Butylacetat, 64 g Xylol und 64 g Aerosil® 972 (Degussa AG, Hanau), zusammen mit 1100 g Quarzsand (Korngröße 0,7–1 mm) eingewogen und unter Wasserkühlung 30 Minuten angerieben.

50

7. Die Herstellung einer erfindungsgemäß verwendbaren Thixotropierpaste (B)

55

In einer Laborrührwerksmühle der Firma Vollrath werden 800 g Mahlgut, bestehend aus 323,2 g des Polyacrylats C, 187,2 g Butanol, 200,8 g Xylol und 88,8 g Aerosil® 812 (Degussa AG, Hanau), zusammen mit 1100 g Quarzsand (Korngröße 0,7–1 mm) eingewogen und unter Wasserkühlung 30 Minuten angerieben.

8. Die Herstellung eines erfindungsgemäßen 2K-Klarlacks (Beispiel 1) und nicht erfindungsgemäßen 2K-Klarlacks (Vergleichsversuch 1)

60

Ein erfindungsgemäßer 2K-Klarlack (Beispiel 1) und ein herkömmlicher 2K-Klarlack (Vergleichsversuch 1) wurden aus den in der Tabelle 1 aufgeführten Bestandteilen durch Vermischen hergestellt und auf Prüftafeln appliziert. Als Prüftafeln wurden Stahltafeln aus Karosseriestahl verwendet, welche mit handelsüblicher Zinkphosphatlösung vorbehandelt und wie nachstehend beschrieben mit einem Elektrotauchlack und einem Füller beschichtet worden waren.

65

DE 199 24 172 A 1

Tabelle 1

Zusammensetzung des erfindungsgemäßen 2K-Klarlacks (Beispiel 1) u. des herkömmlichen 2K-Klarlacks (Vergleichsversuch 1)

	Bestandteile	Beispiel 1	Vergleichsvers.1
	Stammlack	(Gew.-Teile)	(Gew.-Teile)
10			
	<u>Bindemittel</u>		
15	Polyacrylat A	61.9	65.4
	Setalux® C91756	13.5	13.5
20	(Akzo Nobel Resins, Bergen op Zoom)		
	Thixotropierpaste A	5.0	-
25	<u>Weitere Bestandteile</u>		
	Substituiertes Hydroxy- phenyltriazin (65 %-ig in Xylol)	1.5	1.5
30	N-Methyl-2,2,6,6-tetra- methylpiperydinylester	1.0	1.0
	Byk® 306 (Byk Chemie)	0.2	0.2
35	Byk® 310 (Byk Chemie)	0.15	0.15
	Byk® ES 80 (Byk Chemie)	0.2	0.2
40	Butanol	1.5	1.5
	Xylol	2.45	2.7
45	Ethoxypropylacetat	2.0	2.0
	Butylglykolacetat	5.6	6.85
50	Glykolsäurebutylester	5.0	5.0
		100	100
55	Vernetzer	33	33
60	Der Vernetzer ist eine Anlösung eines Polyisocyanats auf der Basis Hexamethylendiisocyanat (80%-ige Anlsg. von Desmodur® N 3390 von Bayer AG in Butylacetat/Solventn.)		
65			

Setalux® C91756 ist ein Harnstoffderivat in einem Bindemittel gelöst bzw. dispergiert.

DE 199 24 172 A 1

9. Lacktechnische Prüfungen

Zur Herstellung der Prüftafeln wurden nacheinander ein Elektrotauchlack mit einer Schichtdicke von 18–22 µm und ein Wasserfüller mit einer Schichtdicke von 35–40 µm appliziert und eingebrannt. Hierbei wurde der Elektrotauchlack während 20 Minuten bei 170°C eingebrannt und der Füller während 20 Minuten bei 160°C eingebrannt. Anschließend wurde ein blauer Wasserbasislack mit einer Schichtdicke von 12–15 µm aufgetragen und 10 Minuten bei 80°C abgelüftet. Abschließend wurde das zu prüfende 2K-System des Beispiels 1 und des Vergleichsversuches 1 mit einer Schichtdicke von 40–45 µm in einem Einmalauflag elektrostatisch vertikal appliziert (Glockentyp: Ecobell), wonach der Basislack und das 2K-System während 20 Minuten bei 140°C vertikal gehärtet wurden (naß-in-naß-Verfahren).

5

10

Tabelle 2

Verlaufseigenschaften (vertikal) des erfundungsgemäßen 2K-Klarlacks des Beispiels 1 und des herkömmlichen 2K-Klarlacks des Vergleichsversuchs 1

15

Beispiel 1		Vergleichsvers. 1
Verlauf (visuell)	glatte Oberfl. (flache Narbe)	welligere Oberfl. (ausgeprägte Narbe)
Verlauf (meßtechn.)	5.0	9.0
Wavescan/longwave (40µm) ^a		

a) Meßgerät: Fa. Byk/Gardner - Wave scan plus

35

10. Die Herstellung eines erfindungsgemäßen 1K-Klarlacks (Beispiel 2) und eines nicht erfindungsgemäßen 1K-Klarlacks (Vergleichsversuch 2)

Ein erfindungsgemäßer 1K-Klarlack (Beispiel 2) und ein herkömmlicher 1K-Klarlack (Vergleichsversuch 2) wurden aus den in der Tabelle 3 aufgeführten Bestandteilen durch Vermischen hergestellt und auf Prüftafeln (vgl. Herstellbe-

40

Ein erfindungsgemäßer 1K-Klarlack (Beispiel 2) und ein herkömmlicher 1K-Klarlack (Vergleichsversuch 2) wurden aus den in der Tabelle 3 aufgeführten Bestandteilen durch Vermischen hergestellt und auf Prüftafeln (vgl. Herstellbe-

45

50

55

60

DE 199 24 172 A 1

Tabelle 3

5	Bestandteile	Zusammensetzung des erfindungsgemäßen 1K-Klarlacks (Beispiel 2) und des herkömmlichen 1K-Klarlacks (Vergleichsversuch 2)	
		Beispiel 2 (Gew.-Teile)	Vergleichsvers. 2 (Gew.-Teile)
10			
<u>Bindemittel</u>			
15	Polyacrylat B	36.8	38.7
	Setalux® C91756	13.1	13.1
	(Akzo Nobel Resins, 20 Bergen op Zoom)		
	Thixotropierpaste B	4.8	-
<u>Vernetzungsmittel</u>			
25	Polyisocyanat A	7.5	7.5
	Polyisocyanat B	16.4	16.4
30	Handelsübliches Butanol- verethertes Melamin-Form- aldehyd-Harz (60%-ig in Butanol/Xylol)	12.1	12.1
<u>Weitere Bestandteile</u>			
35	Substit. Hydroxyphenyl- benztriazol (95%-ig in Xylol)	1.0	1.0
40	Aminoethermodifizierter -2,2,6,6-Tetramethyl- 50 piperydinylester	0.8	0.8
	Byk® 390 (Byk Chemie)	0.3	0.3
	Byk® 310 (Byk Chemie)	0.7	0.7
55	(5%-ig in Xylol)		
	Benzin 180/210	1.6	1.6
	Solvesso® 150	3.0	3.7
60	Isotridecylalkohol	1.5	1.5
	Xylol	0.4	1.6
65		100	100

11. Lacktechnische Prüfungen

Zur Herstellung der Prüftafeln wurden nacheinander ein Elektrotauchlack mit einer Schichtdicke von 18–22 µm und ein Wasserfüller mit einer Schichtdicke von 35–40 µm appliziert und eingebrannt. Hierbei wurde der Elektrotauchlack während 20 Minuten bei 170°C eingebrannt und der Füller während 20 Minuten bei 160°C eingebrannt.

Anschließend wurde ein grüner Wasserbasislack mit einer Schichtdicke von 12–15 µm aufgetragen und 10 Minuten bei 80°C abgelüftet. Abschließend wurde das zu prüfende 1K-System des Beispiels 2 und des Vergleichsversuches 2 mit einer Schichtdicke von 40–45 µm appliziert, wonach der Basislack und das 1K-System während 20 Minuten bei 140°C gehärtet wurden (naß-in-naß-Verfahren).

5

10

Tabelle 4

Kondenswasser-Konstantklimatest (KK-Test)a) des erfundungsgemäßen 1K-Klarlacks des Beispiels 2 und des herkömmlichen 1K-Klarlacks des Vergleichsversuchs 2

15

Beispiel 2

Vergleichsvers.2

Schwitzwasser-	kein Weißanlaufen	starkes Weißanlaufen
beurteilung	durch Wasserein- lagerung	durch Wasserein- lagerung

20

25

a) übliches Verfahren zur Bewertung der Beständigkeit von Lackmaterialien gegenüber einer Belastung mit Dauergefechte (240 Stunden, 100% rel. Feuchte, 40°C, Details in der von der BASF Coatings AG erhältlichen Prüfvorschrift MKK0001A, Ausgabe A/14.05.1996). Die Auswertung erfolgt eine Stunde nach Abschluß der Schwitzwasserbelastung.

30

Die Ergebnisse der Beispiele 1 und 2 untermauern einerseits die Überlegenheit im vertikalen Verlauf, andererseits in der Schwitzwasserresistenz gegenüber den herkömmlichen Systemen.

35

Patentansprüche

1. Beschichtungsstoff enthaltend ein Bindemittel und ein Vernetzungsmittel sowie mindestens ein Thixotropierungsmittel **dadurch gekennzeichnet**, daß der Beschichtungsstoff eine Mischung aus Kieselsäuren und Harnstoff und/oder Harnstoffderivaten enthält.

40

2. Beschichtungsstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Harnstoffderivat erhältlich ist durch Umsetzung einer isocyanatgruppenhaltigen Verbindung, vorzugsweise einem Diisocyanat, mit einem primären oder sekundären Amin oder einer Mischung solcher Amine und/oder Wasser, vorzugsweise mit einem aliphatischen, primären Monoamin.

45

3. Beschichtungsstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kieselsäure eine modifizierte, pyrogene, vorzugsweise hydrophobe, Kieselsäure ist.

4. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Polyacrylatharz ist, welches herstellbar ist, indem

50

(a) 16 bis 51 Gew.-%, vorzugsweise 16 bis 28 Gew.-%, eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,

55

(b) 32 bis 84 Gew.-%, vorzugsweise 32 bis 63 Gew.-%, eines von (a) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit vorzugsweise mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,

(c) 0 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 1 Gew.-%, einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und

(d) 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-%, eines von (a), (b) und (c) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomers oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

zu einem Polyacrylatharz mit einer Säurezahl von 0 bis 15, vorzugsweise 0 bis 8, einer Hydroxylzahl von 80 bis 140, vorzugsweise 80 bis 120, und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.500 bis 10.000, vorzugsweise 2.000 bis 5.000 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c) und (d) stets 100 Gew.-% ergibt.

60

5. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Vernetzungsmittel mindestens ein Polyisocyanat, Polyepoxid, blockiertes Polyisocyanat, Tris(alkoxycarbonylamino)triazin, Aminoplastharz, beta-Hydroxyalkylamid, Siloxan und/oder Polyanhydrid verwendet wird oder werden.

65

6. Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er ein nichtwäßriger Beschichtungsstoff, vorzugsweise ein nichtwäßriger, transparenter Glanzklarlack, ist.

DE 199 24 172 A 1

7. Verfahren zur Herstellung eines Beschichtungsstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei
- A) ein Bindemittel hergestellt wird,
 - B) die Herstellung des Harnstoffderivats in Gegenwart zumindest einer Teilmenge des Bindemittels aus Stufe A) durchgeführt wird und
 - 5 C) die Mischung aus Bindemittel und Harnstoffderivat mit
 - einer Anreibung (Paste) der Kieselsäure mit einer ersten Teilmenge eines optional vom Bindemittel aus Stufe A) verschiedenen Bindemittels, vorzugsweise eines Polyacrylatharzes der vorstehend beschriebenen Art,
 - mit einem Vernetzungsmittel oder einer Mischung aus Vernetzungsmitteln und, optional,
 - 10 – mit mindestens einem der vorstehend beschriebenen Lackadditive,
 - mit mit Polyacrylaten verträglichen, von den vorstehend angegebenen Bindemitteln verschiedenen Bindemitteln und
- 15 ggf. mit der Restmenge der mit dem Bindemittel angeriebenen Kieselsäure gemischt und auf eine zur Verarbeitung üblichen Viskosität eingestellt wird, wobei das Vernetzungsmittel oder die Mischung von Vernetzungsmitteln gleichzeitig oder erst unmittelbar vor einer Applikation des Beschichtungsstoffs zugegeben werden kann.
8. Verwendung eines Beschichtungsstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung eines Glanzklarlackierung über einem farb- und/oder effektgebenden Basislacklackierung.
9. Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung auf einer Substratoberfläche nach dem Naß-in-naß-Verfahren, bei dem
- 20 (1) ein mit farb- und/oder effektgebenden Pigmenten versehener Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird,
 - (2) die in Stufe (1) aufgebrachte Basislackschicht bei Temperaturen zwischen 15°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 85°C, getrocknet wird,
 - (3) auf die in Stufe (2) getrocknete Basislackschicht ein transparenter Beschichtungsstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Klarlackschicht aufgebracht wird und anschließend
 - (4) Basislackschicht und Klarlackschicht zusammen eingearbeitet werden.

30

35

40

45

50

55

60

65